

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

JAN -7 1970

① 1.576.65

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

PATENT
SEARCH

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt 157.674 - Paris.
②② Date de dépôt 3 juillet 1968, à 14 h 43 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 23 juin 1969.
④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 1^{er} août 1969 (n° 31).
⑤① Classification internationale C 23 c 13 00 H 01 c.
- ⑤④ Procédé de fabrication de résistances électriques en couches minces et résistances
obtenues.

⑦② Invention :

⑦① Déposant : Société dite N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN. Société par
résidant aux Pays-Bas.

Mandataire : Jean Casanova. Ingénieur-Conseil.

③① Priorité conventionnelle :

③② ③③ ③① Brevet déposé aux Pays-Bas le 6 juillet 1967, n° 67 09.379 au n.
demanderesse.

L'invention concerne un procédé de fabrication de résistances électriques sous forme de couches minces constituées d'oxyde de métal; elle concerne également les résistances elles-mêmes qui dans la suite de cet exposé seront dénommées "résistances en couches minces".

On connaît déjà différents procédés de fabrication de résistances en couches minces, la couche de matériau résistant étant appliquée, soit par évaporation, soit par pulvérisation cathodique, sur un substrat formé par un matériau isolant. Le développement de la technique des circuits intégrés et, en particulier, de celle des circuits hybrides, a créé le besoin pressant de disposer de résistances en couches minces de très faibles dimensions et présentant une résistance élevée par carré. Les procédés connus ne permettent pas la fabrication de ces résistances. Les conditions devant régir un procédé de fabrication de ce genre de résistances présentant par carré une résistance élevée ou très élevée, sont d'une part le haut degré de reproductibilité en ce qui concerne la valeur de résistance, et d'autre part la possibilité de fournir des résistances présentant une très grande stabilité lorsqu'elles sont soumises pendant longtemps à l'influence de températures élevées sous des conditions favorisant l'oxydation.

L'invention indique un procédé répondant à ces conditions et permettant la fabrication de résistances en minces couches présentant par carré une résistance élevée ou très élevée.

On connaît le procédé de fabrication de résistances en minces couches suivant lequel une couche de métal, par exemple un alliage de nickel et de chrome, est appliquée par évaporation sur un substrat formé par un matériau isolant. Afin d'obtenir que de telles résistances soient moins sujettes à variation lorsqu'elles sont soumises à l'influence de l'air, elles subissent "une stabilisation". Cette opération consiste en une oxydation superficielle, de sorte que la couche métallique proprement dite de matériau résistant est recouverte d'une couche d'oxyde de métal. La résistance par carré de ce genre de résistances dont le corps de matériau résistant est un mince film de métal, est relativement faible, de sorte qu'elles n'entrent pas en ligne de compte pour être appliquées dans certains circuits intégrés, par exemple les circuits monolithiques hybrides et les circuits hybrides, affectant la forme de couches minces.

Or, l'invention concerne un procédé permettant la fabrication de résistances en couches minces très stables, présentant par carré une résistance élevée ou très élevée et convenant particulièrement bien pour être utilisées dans les circuits intégrés précités.

L'invention concerne un procédé, suivant lequel un substrat, formé par un matériau électriquement isolant, est muni d'une couche de métal que l'on soumet ensuite à l'influence d'une atmosphère oxydante, et est principalement caractérisée en ce que l'on dépose successivement plusieurs couches de métal dont chacune est oxydée séparément et quasi entièrement.

576658

Une résistance en couche mince obtenue par la mise en oeuvre du 2

procédé conforme à l'invention, est constituée entièrement d'une couche d'oxyde de métal présentant une composition homogène. Ceci est essentiel pour atteindre par carré des valeurs de résistance élevées ou très élevées et pour obtenir des 5 résistances présentant une grande stabilité ainsi que la reproductibilité convenable des résistances.

L'application de la couche de métal à un substrat peut avoir lieu suivant un procédé connu en soi, par exemple par pulvérisation cathodique. Cette application peut très bien se faire par évaporation dans une enceinte dans laquelle 10 le règne un certain vide. L'épaisseur de la couche de métal est toujours choisie de manière telle que le métal soit entièrement converti en oxyde de métal lors de l'oxydation qui peut avoir lieu par chauffage soit dans l'oxygène, soit dans un gaz à teneur d'oxygène, par exemple l'air. A cet effet, l'épaisseur de la couche de métal ne doit pas être trop grande. La résistance par carré d'une couche simple 15 d'oxyde de métal obtenue suivant ce procédé, est tellement élevée qu'une telle couche, complètement oxydée, ne trouve généralement pas d'emploi comme résistance en couche mince. Une couche triple obtenue suivant ledit procédé, présente une résistance par carré qui est très élevée en soi; par "couche triple", il y a lieu d'entendre une couche résultant des opérations successives suivantes: 20 appliquer par évaporation une couche de métal, oxyder celle-ci entièrement, munir la couche d'oxyde de métal ainsi obtenue d'une deuxième couche de métal, oxyder celle-ci complètement, munir la couche d'oxyde de métal alors obtenue d'une troisième couche de métal, oxyder celle-ci complètement. Une telle couche triple peut être très bien utilisée comme résistance en couche mince, surtout dans des 25 circuits intégrés où l'on veut utiliser des résistances de très faibles dimensions et présentant des valeurs ohmiques très élevées. La résistance par carré d'une telle couche triple atteint environ 200 k Ω à 20°C. L'épaisseur maximale de la couche de métal susceptible d'être oxydée encore complètement, peut être déterminée par voie expérimentale. Cette profondeur est tributaire de plusieurs facteurs, 30 comme le genre du métal ou de l'alliage de métaux formant la couche, la température à laquelle l'oxydation a lieu, la durée du processus d'oxydation et la pression d'oxygène du gaz dans lequel cette oxydation est effectuée. Dans la pratique, l'épaisseur de la couche à oxyder doit être adaptée au procédé mis en oeuvre, et choisie telle que le processus d'oxydation ne requière pas un temps trop important 35 en comparaison avec les durées des autres étapes du processus. Le processus d'oxydation peut être contrôlé par un "moniteur", comme indiqué dans la description d'un exemple de réalisation, fournie ci-après. Le fait que la résistance électrique de la couche n'augmente plus pendant la continuation du processus d'oxydation, signifie que l'oxydation a été complète. Dans le cas où dans une 40 enceinte sous vide, le "métal" utilisé pour appliquer une couche par évaporation est du "nichrome", il est utile de choisir l'épaisseur de la couche de façon que la résistance de la couche oxydée quasi entièrement, soit comprise entre 500 et 1000

1576658
k Ω par carré.

Comme métaux convenant pour l'application des couches à oxyder, entrent par exemple en ligne de compte le chrome, le tantale et le molybdène. Les alliages de nickel et de chrome conviennent particulièrement bien, par exemple le Nichrome, (80% de Ni, 20% de Cr), le Chromel, (90% de Ni, 10% de Cr) et l'Inconel, (76% de Ni, 15% de Cr, 9% de Fe).

L'oxydation de la couche de métal appliquée peut avoir lieu de différentes manières en soi connues. Lorsque l'évaporation de la couche a lieu dans une enceinte sous vide, on peut y introduire de l'oxygène ou de l'air lorsque la dite application par évaporation a pris fin. Dans la pratique, la quantité de gaz contenant de l'oxygène et admise dans l'enceinte, est dosée. Durant l'oxydation, la température de la couche de métal est alors pratiquement égale à celle du substrat pendant le processus d'application par évaporation. L'oxydation peut également avoir lieu dans une enceinte séparée, bien que cela ne soit généralement pas recommandable pour certaines considérations pratiques. Il est également possible de procéder déjà à l'oxydation pendant l'application par évaporation du métal en introduisant de l'oxygène dans l'enceinte ad hoc. Dans ce cas, la pression de l'oxygène ne doit pas être élevée, et peut atteindre par exemple 10^{-5} à $5 \cdot 10^{-5}$ torrs; s'il n'en était pas ainsi, le cours de l'évaporation pourrait être perturbé par une oxydation du métal provenant de la source d'évaporation. Avec les pressions d'oxygène utilisables, il ne se produit généralement qu'une oxydation partielle de la couche de métal pendant l'évaporation. Dans le cas où l'oxydation se produit au cours de l'évaporation, il faut effectuer l'oxydation pratiquement complète de la couche en une opération séparée. Une oxydation partielle effectuée au cours de l'évaporation, a comme avantage de produire des résistances en couche mince dont la composition présente un haut degré d'homogénéité. Ceci peut être particulièrement remarqué lors de la fabrication de résistances en couches très minces présentant par carré une valeur électrique très élevée, à savoir jusqu'à 500 k Ω .

Le nombre de couches à appliquer l'une sur l'autre dépend de la valeur désirée pour la résistance par carré. Cette résistance diminue lorsque le nombre de couches augmente. La valeur de la résistance par carré de la couche finalement obtenue est déterminée par l'épaisseur de celle-ci, et non pas par le nombre d'étapes ayant donné lieu à sa formation. Par la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, on a pu fabriquer des résistances en couches minces présentant par carré des valeurs électriques très différentes; ces valeurs étaient comprises entre 1 et 500 k Ω .

Les résistances en couches minces, fabriquées à l'aide du procédé conforme à l'invention, peuvent surtout être utiles d'une part dans des circuits intégrés et, en particulier, dans des circuits monolithiques hybrides, c'est-à-dire des circuits dont les éléments actifs sont incorporés dans le corps semi-conducteur, circuits dans lesquels au moins une résistance sous forme de couche

1576658

mince est appliquée sur une couche isolante - par exemple une couche d'oxyde - 4-
sur le corps semi-conducteur, et d'autre part dans des circuits hybrides en forme
de couches minces, c'est-à-dire des circuits dans lesquels sont appliqués, entre
autres, des résistances et des condensateurs en forme de couches minces sur un
5 substrat isolant ou porteur.

La description ci-après, en se référant au dessin, le tout donné
titre d'exemple non limitatif, fera bien comprendre comment l'invention peut être
réalisée, les particularités qui ressortent tant du texte que de la figure unique
du dessin faisant, bien entendu, partie de l'invention.

10 Sur cette figure, une cloche à vide (1) contient un rotor à disque cir-
culaire (2) présentant des ouvertures qui contiennent les substrats à recouvrir
par évaporation ainsi qu'un témoin, solidaires du disque. Ce témoin est une plaque
de verre sur laquelle sont déposées, par évaporation, des électrodes servant à
mesurer, au cours de l'opération, la résistance de la couche de métal déposée et
15 celle de la couche d'oxyde formée à partir de la couche de métal. Etant donné que
les couches appliquées sur les substrats sont toujours identiques à celles du
témoin, on peut toujours connaître pendant le processus la résistance électrique
par carré des couches appliquées sur ces substrats.

La source fournissant le métal évaporé est disposée sous le disque (2)
20 et constituée par un fil de nichrome (5) en méandre, disposé dans un réceptacle
en forme de boîte ouvert d'un côté. Au-dessus du disque est placé un dispositif
(7) dont émane un rayonnement infrarouge chauffant les substrats et le témoin à
une température d'environ 350°C.

Lorsqu'à travers la soupape (6) le vide a été pratiqué dans la cloche
25 (1), un courant électrique traverse le fil de nichrome (5). Le rotor est animé
d'un mouvement de rotation et le processus de dépôt par évaporation commence
lorsque l'on déplace un obturateur (4) se trouvant au-dessus du fil (5). Après
quelque temps, la mesure de la résistance électrique sur le témoin permet de
constater la formation d'une couche conductrice. Lorsque la résistance par carré
30 du témoin a atteint une valeur 200 k Ω , on arrête le dépôt par évaporation en
remettant l'obturateur (4) en face du fil de nichrome. A travers la soupape (6),
on introduit ensuite de l'air dans la cloche jusqu'à une pression de 6.10⁻⁴ torrs,
de sorte que débute alors l'oxydation de la couche de métal. Le processus d'oxy-
dation est suivi par la mesure de la résistance sur le témoin. On constate que la
35 résistance au carré de ce témoin augmente, l'oxydation étant pratiquement termi-
née et complète lorsque ladite résistance reste constante.

On vide à nouveau la cloche, une deuxième couche de métal est déposée
par évaporation, puis oxydée. Cette opération étant encore répétée une fois, on
obtient ainsi sur les substrats et sur le témoin, des résistances triples en couche.
40 mince obtenues par trois étapes et présentant une résistance par carré d'environ
200 k Ω . La mesure des résistances formées sur les différents substrats permet de
constater que les résistances par carré des composants sont pratiquement les

1576658
mèmes. Les différences sont inférieures à $\pm 5\%$. La reproductibilité du procédé 5
s'avère donc très convenable. Suivant ce procédé, l'emploi du témoin permet de
fabriquer ainsi des résistances en couche mince présentant des valeurs électriques
déterminées et prévisibles.

5 Il est possible de fabriquer des couches de matériau résistant affectant des dimensions plus grandes et de réaliser, à partir de ces couches et de manière connue, des résistances en couches minces de dimensions voulues, par exemple à l'aide d'un procédé de décapage. Il est également possible de disposer directement les résistances désirées dans les circuits auxquels elles sont
10 destinées. En agissant de la sorte, on recouvre ou on blinde les parties ne devant pas être munies d'une couche, de sorte que la couche, formée au-dessus du recouvrement ou blindage, peut être enlevée par la suite.

La stabilité des résistances en couches minces est très convenable. On a constaté que la variation de valeur électrique de ces résistances, soumises
15 pendant 1000 heures dans de l'air à 175°C , était inférieure à 2% .

RÉSUMÉ:

La présente invention comprend notamment:

I. Un procédé de fabrication de résistances en couches minces suivant lequel un substrat, formé par un matériau électriquement isolant, est muni d'une
20 couche de métal que l'on soumet ensuite à l'influence d'une atmosphère oxydante, principalement caractérisé en ce que l'on dépose successivement plusieurs couches de métal dont chacune est oxydée séparément et quasi entièrement.

II. Des formes de réalisation du procédé spécifié ci-dessus pouvant présenter, en outre, les particularités suivantes, prises isolément ou en combinaison:

25 1. Une oxydation partielle d'une couche métallique a lieu pendant son application.

2. On applique successivement trois couches de métal au moins, qui sont oxydées quasi entièrement et séparément.

3. Le métal destiné à l'application des couches de métal est un alliage
30 de nickel et de chrome.

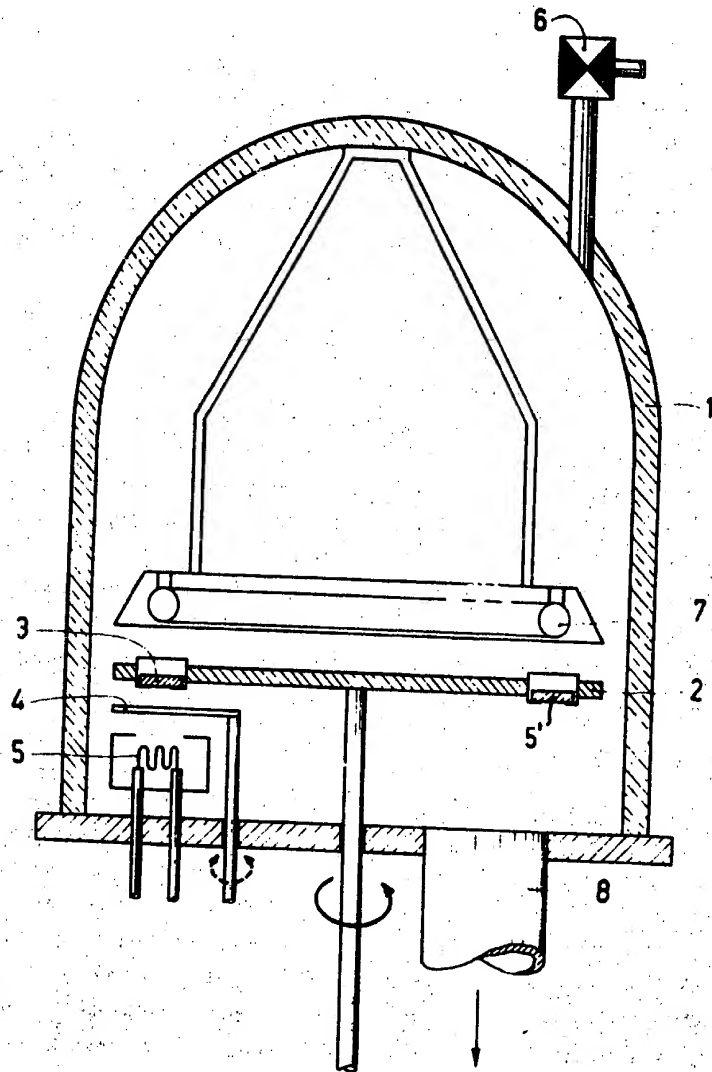
4. L'application des couches de métal a lieu par un processus d'évaporation, et l'oxydation a lieu dans l'enceinte ad hoc.

5. L'épaisseur de la couche de métal, soumise à oxydation, est telle qu'après l'oxydation pratiquement complète de la couche, on obtienne une couche
35 présentant une résistance par carré comprise entre 500 et 1000 $\text{k}\Omega$.

III. Une résistance en couche mince, obtenue suivant un des points précités.

IV. Un circuit monolithique hybride comportant au moins une résistance suivant le point III.

V. Un circuit hybride en forme de minces couches, comportant au moins
40 une résistance suivant le point III.



L26 ANSWER 234 OF 272 CA COPYRIGHT 2001 ACS

AN 72:137771 CA

TI Thin-film metal oxide resistors

PA N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

SO Fr., 7 pp.

PI FR 1576658 19690801

PRAI NL 19670706

AB Metal oxide films having high resistances (1-500 kilohms/square) are fabricated by depositing (e.g. by evapn. in a vacuum) a series of metal films (e.g., Nichrome). Each film in the series is oxidized almost completely before deposition of the following one. Both the deposition and the oxidn. of each layer are monitored by measuring the resistance of similar layers deposited onto a nearby glass substrate which has electrodes and leads already attached. For Nichrome films, the substrate temp. is 350°. and deposition of a give n layer is halted when the resistance of the control film has decreased to 200 kilohms/square. The air pressure in the bell jar is then increased to 6×10^{-4} torr and oxidn. proceeds until the resistance of the control stops increasing. The pressure is then reduced, and subsequent layers are added. An alternative method, yielding films of greater uniformity and higher resistivity, involves evapg. the nichrome $(1-5) \times 10^{-5}$ torr. Oxidn. can then occur to some extent while evapn. proceeds, but is completed only by interrupting evapn. periodically to allow oxidn. at higher pressures.



REPUBLIC OF FRANCE

MINISTRY OF INDUSTRY

NATIONAL INSTITUTE
OF INDUSTRIAL PROPERTY

11) 1,576,658

PATENT OF INVENTION

- 21) File No.: 157,674 - Paris
- 22) Date of filing : July 3, 1968, at 2:43 p.m.
- Date of the decree of granting: June 23, 1969
- 46) Date of publication of the descriptive summary in the *Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle*: August 1, 1969 (No. 31)
- 51) International classification: C 23 cv 13 00 H 01 c
- 54) Method of manufacture of thin-layer electrical resistors and the resistors obtained
- 72) Invention of:
- 71) Applicant: N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN. [Illegible] company residing in The Netherlands
- Agent: Jean Casanova, Engineer-Counsel
- 30) Convention priority:
- 32) 33) 31) Patent filed in The Netherlands on July 6, 1967, No. 67 09 379 by the Applicant.

RECEIVED
MAY 07 2002
TC 1700

1576658

[illegible] 2535

vL/LO

The invention concerns a method of manufacture of electrical resistors in the form of thin layers consisting of metal oxide; it also concerns the resistors themselves, which will be called "thin-layer resistors" in this text below.

There are already various methods known for the manufacture of thin-layer resistors, the resistor material layer being applied either by evaporation or by cathodic sputtering onto a substance made of an insulating material. The development of integrated circuit technology and, in particular, of hybrid circuits, created the present need of having thin-layer resistors of very low dimensions available and having a high resistance per square. The known methods do not permit the manufacture of these resistors. The conditions that must govern a method of manufacture of these type of resistors having a high or very high resistance per unit square are, on the one hand, the high degree of reproducibility with regard to the resistance value, and, on the other hand, the possibility of providing resistors which have a very high stability when they are subjected to the influence of high temperatures for a long time under conditions that promote oxidation.

The invention indicates a method that satisfies these conditions and permits the manufacture of thin-layer resistors having a high or very high resistance per square.

The method of production of thin-layer resistors is known, according to which a metal layer, for example, a nickel-chromium alloy layer is applied by evaporation onto a substrate formed from an insulating material. In order to ensure that such resistors are less subject to variations when they are exposed to air, they undergo "a stabilization". This operation consists in a surface oxidation so that the actual metallic layer of the resistant material is covered with a metal oxide layer. The resistance per square of this type of resistor, in which the body of the resistant material is a thin metal film, is relatively low, so that they are not considered to be applicable in certain integrated circuits, for example, hybrid monolithic circuits and hybrid circuits, which are in the thin-layer form.

1576658

Now, the invention is concerned with a method that permits the production of very stable thin-layer resistors, which have a high or very high resistance per square and are particularly suited to being used in the integrated circuits cited above.

The invention concerns a method according to which a substrate, formed by an electrically insulating material, is equipped with a layer of metal which is then subjected to the influence of an oxidizing atmosphere and is mainly characterized by the fact that several metal layers are deposited in succession, each of which is oxidized separately and almost entirely.

A thin-layer resistor obtained by carrying out the method according to the invention consists entirely of a metal oxide layer which has a homogeneous composition. This is essential for achieving high or very high resistance values per square and to obtain resistors, which have high stability as well as the reproducibility appropriate for resistors.

The deposition of the thin metal layer on a substrate can take place according to a known method, for example, by cathodic sputtering. This deposition can be carried out very well by evaporation in a container in which a certain vacuum exists. The thickness of the metal layer is always chosen so that the metal is entirely converted to the metal oxide during the oxidation, which can take place either by heating in oxygen, or in an oxygen-containing gas, for example, air. For this purpose, the thickness of the metal layer must not be too high. The resistance per square of a simple metal oxide layer obtained according to this method is so high that a layer, which is completely oxidized, is generally not used as a thin-layer resistor. A triple layer obtained according to the said procedure has a resistance per square, which is very high in itself. The term "triple layer" means a layer resulting from the following successive operations: application of a metal layer by evaporation, oxidizing this completely, applying a second metal layer onto the metal oxide layer as obtained, oxidizing this second layer completely, applying a third metal layer onto the metal oxide layer that is obtained, and oxidizing the latter completely. Such a triple layer can be very well used as thin-layer resistor, especially in integrated circuits where one wishes to use resistors of very low dimensions having very high ohmic values. The resistance per square of such a triple layer reaches approximately 200 k Ω at 20°C. The maximum thickness of the metal layer that can still be oxidized completely can be determined experimentally. This depth is tributary to various

1576658

factors, such as the type of metal or the metal alloy forming the layer, the temperature at which oxidation takes place, the duration of the oxidation process and the oxygen pressure of the gas in which this oxidation is performed. In practice, the thickness of the layer to be oxidized should be adapted to the procedure used and chosen so that the oxidation process does not require too long a time in comparison with the duration of the other steps of the process. The oxidation process can be controlled with a "monitor" as indicated in the description of a practical example given below. When the electrical resistance of the layer no longer increases during the continuation of the oxidation process, this indicates that the oxidation is complete. In the case where, in a container under vacuum, the "metal" used for applying a layer by evaporation is "nichrome", it is useful to choose the thickness of the layer so that the resistance of the layer, which is oxidized almost entirely, is between 500 and 1000 k Ω per square.

The metals suitable for application as sources to be oxidized are in order chromium, tantalum, molybdenum [translation uncertain because of illegibility - Translator.] The alloys of nickel and chromium are particularly well suited, for example, nichrome, (80% Ni, [20?] % Cr), chromel (90% Ni, 10% Cr) and inconel (76% Ni, 15% Cr and 9% Fe).

The oxidation of the metal layer applied may take place in different ways in the known manner. When the evaporation of the layer is carried out in a container under vacuum, oxygen can be introduced into it or oxygen or air can be introduced into it when the said application by evaporation is completed. In practice, the quantity of oxygen-containing gas is allowed to enter into the container and is determined. During the oxidation, the temperature of the metal layer is then practically equal to that of the substrate during the process of deposition by evaporation. The oxidation can also take place in a separate container, although this is not generally recommended because of certain practical considerations. It is also possible to proceed with the oxidation during the application of the metal by evaporation by introducing oxygen into the container ad hoc. In this case, the pressure of oxygen must not be high and may reach, for example, 10^{-5} to $5 \cdot 10^{-5}$ torr; if this was not so, the course of evaporation may be perturbed by oxidation of the metal coming from the evaporation source. With the useable oxidation pressures, generally only partial oxidation of the metal layer occurs during the evaporation. In the case where the oxidation takes place during evaporation, oxidation of the layer must be made complete in a separate operation. Partial oxidation, carried out during

1576658

evaporation, has the advantage of producing thin-layer resistors, the composition of which has a high degree of homogeneity. This can be noted particularly during the manufacture of resistors with very thin layers which have a very high electrical value per square, namely up to 500 k Ω .

The number of layers to be applied on top of one another depends on the desired value for the resistance per square. This resistance decreases when the number of layers increases. The value of resistance per square of the layer finally obtained is determined by the thickness of it and not by the number of steps that gave rise to its formation. By carrying out the process according to the invention, one can manufacture thin-layer resistors, which have very different electrical values per square: these values were between 1 and 500 k Ω .

The thin-layer resistors, manufactured with the aid of the method according to the invention, can be especially useful on the one hand in integrated circuits, and, in particular, in hybrid monolithic circuits, that is, in circuits the active elements of which are incorporated into the semiconductor body, circuits in which at least one resistor is in the form of a thin layer applied on an insulating layer - for example, an oxide layer, on the body of the semiconductor and, on the other hand, in hybrid circuits in the form of thin layers, that is, circuits in which, among others, resistors and capacitors in the form of thin layers are applied on an insulating substrate or carrier.

The description given below, referring to the drawing, all given as a nonlimiting example, will provide understanding as to how the invention can be realized, the special characteristics of which follow from the text as well as from the single figure naturally representing part of the invention.

In this figure, a bell jar (1) containing a rotor with a circular disk (2) having openings which contain the substrate to be covered by evaporation, as well as a control, attached to the disk. This control is a glass plate on which electrodes are deposited by evaporation, which are used to measure, during the operation, the resistance of the deposited metal layer and that of the oxide layer formed from the metal layer. Given that the layers applied on the substrates

1576658

are always identical to those of the control, during the process, the electrical resistance per square of the layers applied on these substrates can be determined.

The source providing the evaporated metal is placed on the disk (2) and consists of a meandering nichrome filament (5) arranged in a receptacle in the form of a box which is open on one side. A device (7) is placed on top of the disk, which emits infrared radiation that heats the substrate and the control to a temperature of approximately 350°C.

When vacuum is applied in the bell jar (1) through the valve (6), an electrical current is made to pass through the nichrome filament (5). The rotor is activated into a rotary movement and the process of deposition by evaporation begins when a shutter (4) that is on top of the filament (5) is displaced. After a period of time, measurement of the electrical resistance on the control permits demonstration of the formation of a conducting layer. When the resistance per square of the control has reached a value of 200 k Ω , the deposition by evaporation is stopped by replacing the shutter (4) across the nichrome filament. Then air is introduced into the bell jar through the valve (6) up to a pressure of $6 \cdot 10^{-4}$ torr, so that the oxidation of the metal layer begins. The oxidation process is followed by measurement of the resistance on the control. It is found that the resistance per square of this control increases, and the oxidation is completed practically and completely when the said resistance remains constant.

The bell jar is evacuated again, a second layer of metal is deposited by evaporation and then oxidized. This operation is repeated once more, and thus triple thin layer resistors are obtained on the substrates and on the control, obtained by the three steps and having a resistance per square of approximately 200 k Ω . The measurement of the resistors formed on the different substrates permits one to observe that the resistances per square of the components are practically the same. The differences are less than $\pm 5\%$. The reproducibility of the procedure proves to be suitable. According to this process, the use of a control permits the manufacture of thin-layer resistors, which have determined and predictable electrical values.

It is possible to manufacture layers of resistant material of larger dimensions and to produce, from these layers in the known manner, thin-layer resistors of desired dimensions, for example, with the aid of a cutting process. It is also possible to arrange the desired

1576658

resistors directly in the circuits to which they are intended. For this purpose, the parts that should not be equipped with a layer are covered or blinded, so that the layer formed above of the covering or blinding can be removed subsequently.

The stability of the thin-layer resistors is very suitable. It is found that the variation of the electrical value of these resistors, when exposed to air at 175°C for 1000 hours, was less than 2%.

SUMMARY [PATENT CLAIMS]:

The present invention comprises the following:

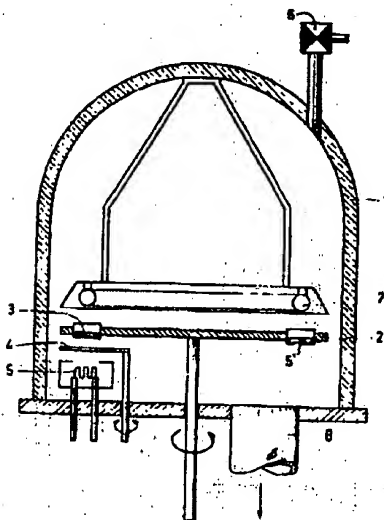
I - A process for the manufacture of thin-layer resistors according to which a substrate, formed from an electrically insulating material, is equipped with a metal layer which is then exposed to the influence of an oxidizing atmosphere, mainly characterized by the fact that several metal layers are deposited in succession, each of which is oxidized separately and almost entirely.

II - Moreover, embodiments of the method specified above can present the following characteristics taken separately and in combination:

1. Partial oxidation of a metal layer, taking place during its deposition.
2. At least three metal layers are deposited in succession, which are oxidized almost entirely and separately.
3. The metal intended for deposition of the metal layers is a nickel and chromium alloy.
4. The deposition of the metal layers takes place by an evaporation process and the oxidation takes place in an ad hoc container.

5. The thickness of the metal layer to be oxidized is such that, after practically complete oxidation of the layer, a layer is obtained which has a per square resistance between 500 and 1000 $k\Omega$.

- III - A thin-layer resistor, obtained according to the points cited above.
- IV - A hybrid monolithic circuit having at least one resistor according to point III.
- V - A hybrid circuit in the form of thin layers, having at least one resistor according to point III.



Metal oxide films having high resistances (1-500 kilohms/square) are fabricated by depositing (e.g. by evapn. in a vacuum) a series of metal films (e.g., Nichrome). Each film in the series is oxidized almost completely before deposition of the following one. Both the deposition and the oxidn. of each layer are monitored by measuring the resistance of similar layers deposited onto a nearby glass substrate which has electrodes and leads already attached. For Nichrome films, the substrate temp. is 350°. and deposition of a given layer is halted when the resistance of the control film has decreased to 200 kilohms/square. The air pressure in the bell jar is then increased to 6×10^{-4} torr and oxidn. proceeds until the resistance of the control stops increasing. The pressure is then reduced, and subsequent layers are added. An alternative method, yielding films of greater uniformity and higher resistivity, involves evapp. the nichrome $(1-5) \times 10^{-5}$ torr. Oxidn. can then occur to some extent while evapn. proceeds, but is completed only by interrupting evapn. periodically to allow oxidn. at higher pressures.